

Blindversuche mit ätherischer Schwefelkohlenstofflösung ergaben:

angewandt	gefunden
256,0 mg CS ₂	645,2 mg CS ₂ P(C ₂ H ₅) ₃ = 98,6 %
128,0 mg CS ₂	329,8 mg CS ₂ P(C ₂ H ₅) ₃ = 100,8 %.

Jede Bestimmung wurde mit 10 g Viscose ausgeführt, die auf 100 ccm verdünnt und durch Zutropfenlassen von 50 ccm normaler Schwefelsäure unter Umschwenken zersetzt wurde. Um sicher zu sein, daß die Reaktion vollständig verlief, wurde der Rundkolben im Wasserbad langsam auf 100° erhitzt. Während der Dauer der Reaktion wurde ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet.

2. Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschah derart, daß die Abgase aus dem Zersetzungskolben, der im übrigen genau dem beschriebenen entsprach, unmittelbar in ein mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung und entsprechender Menge Wasser beschicktes Zehnkugelrohr geleitet wurden. Der Jodverbrauch wurde durch Rücktitration mit Natriumthiosulfatlösung ermittelt.

Blindversuche mit chemisch reinem Schwefelnatrium ergaben:

angewandt	verbraucht	wiedergefunden
39,0 mg Na ₂ S	10,03 ccm Jodlösung	100,3 %
78,0 mg Na ₂ S	20,18 ccm Jodlösung	101,0 %.

Jede Bestimmung wurde mit 5 g Viscose ausgeführt, die auf 100 ccm verdünnt und durch Zutropfenlassen von 25 ccm normaler Schwefelsäure zersetzt wurde. Im übrigen wurde, wie oben angegeben, verfahren. [A. 23.]

Ein direktes gewichtsanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter.

Von GEORG LEIMBACH, Geisenheim a. Rh.
(Eingeg. 20. Jan. 1926.)

Diphenyl-anilo-hydrotriazol (C₂₀H₁₆N₄), das als Nitron bekannte Fällungsreagens auf Salpetersäure, eignet sich nach Fichter und Schmid¹⁾ auch zur gravimetrischen Perchlorsäurebestimmung. Zwar gibt nach Busch²⁾ auch Chlorsäure, die ebenfalls als Salz im Chilesalpeter enthalten ist, ein schwer lösliches Nitronsalz, doch kann sie ebenso wie die Salpetersäure durch mehrfaches Abdunsten mit Salzsäure leicht zerstört werden, während Perchlorat hierbei nicht angegriffen wird, so daß ein Gemenge von Chlorid und Perchlorat entsteht. Im Chilesalpeter ist jedoch weniger als 1% Kaliumperchlorat enthalten, so daß nach dem Abrauchen die Aufgabe zu lösen wäre, kleine Perchloratmengen neben sehr viel Kochsalz zu bestimmen. Orientierende Versuche zeigten, daß die großen Kochsalzmengen die Bestimmung der Perchlorsäure mit Nitron stören. Natriumnitrat hat eine viel größere Löslichkeit als Kochsalz, die es unter bestimmten Bedingungen auch ermöglicht, durch Zusatz von Salzsäure zu einer Natriumnitratlösung Kochsalz auszufällen. So wird aus einer hochkonzentrierten Chilesalpeterlösung durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure der größte Teil des enthaltenen Natriums als Kochsalz ausgeschieden. Beim Versetzen einer Lösung von 10 g Natriumnitrat in 20 ccm Wasser mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure fielen 6,5 g Kochsalz aus, so daß nur noch 0,5 g Kochsalz als Eindampfrückstand verblieben.

Zur Prüfung der sich auf diese Gedankengänge aufbauenden direkten gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode des Perchloratgehaltes im Chilesalpeter wurden Versuche mit synthetischen Gemischen ausgeführt.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 98, 143 [1916].

²⁾ Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie (9. Aufl.), II. Bd., 383.

10 g Natriumnitrat wurden in 25 ccm einer Standard-Kaliumperchloratlösung (0,05 g Kaliumperchlorat enthaltend) gelöst und mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure langsam versetzt. Der Niederschlag wurde durch Jenaer Glasglocke mit porösem Boden filtriert und mit konzentrierter Salzsäure viermal nachgewaschen. Das Filtrat wurde in eine Porzellanschale übergespült und auf einem Wasserbad zu einem kleinen Volumen eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wurde in Wasser gelöst, sodann konzentrierte Salzsäure zugegeben, eingedampft und diese Operation 3—4 mal wiederholt. Sodann sind die störenden Säuren entfernt. Es ist zu empfehlen, zum Schluß dieser Operationen zur Trockene einzudampfen, da die überschüssige Salzsäure hierdurch verjagt wird. Nunmehr wurde der Eindampfrückstand in Wasser gelöst, quantitativ in ein Becherglas übergespült und mit Wasser auf ein Volumen von 200—250 ccm gebracht. Sodann wurde die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und fast zum Sieden erhitzt. Nun wurden 10 ccm Nitron-Acetatlösung (10 g Nitron in 100 ccm 5%iger Essigsäure gelöst) zugefügt, und die Lösung langsam abkühlen gelassen, da bei schnellerem Abkühlen sich das Nitronperchlorat nicht in den gewünschten größeren Kristallchen abscheidet. Nachdem die Lösung einige Stunden bei Zimmertemperatur (15°) gestanden hatte, wurde der Niederschlag durch Glasglocke mit porösem Boden filtriert und mit an Nitronperchlorat gesättigtem Wasser einige Male nachgewaschen, schließlich wurde er bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Beleganalysen:

Einwage in Gramm NaNO ₃	Gefundene Menge in Gramm Nitron-perchlorat	Gefundene Menge in Gramm KClO ₄	
		Nitron-perchlorat	KClO ₄
10	0,050	0,1501	0,050
10	0,050	0,1496	0,050
10	0,050	0,1510	0,0507

Die Tabelle zeigt, daß der Perchloratgehalt des Natriumnitrates nach dieser Methode bis auf hundertstel Prozente genau bestimmbar ist.

Zur Bestimmung des Perchloratgehaltes von Chilesalpeter ist sinngemäß wie beschrieben zu verfahren. Enthält der Salpeter merkliche Mengen Kalium, so ist etwas abweichend zu verfahren *). [A. 14.]

Hochempfindliches Congopapier.

Von F. W. HORST, Neckargemünd.

2. Mitteilung¹⁾.

(Eingeg. 28. Jan. 1926.)

Durch mehrere auf meinen ersten Artikel hin erhaltene Zuschriften, die als Beweis für ein mancherorts vorliegendes Interesse für hochempfindliches Congopapier gelten dürfen, bin ich zu weiteren Versuchen über die Herstellung eines solchen veranlaßt und dabei auf einen wichtigen, mir vorher nicht bekannten Punkt aufmerksam geworden.

Man kann die Empfindlichkeit des Congopapiers noch merklich steigern, wenn man den Farbstoff sensibilisiert durch Abstumpfen (oder Anäthen, wie ich es nennen möchte). Dieses Abstumpfen besteht in einer teilweisen Bindung eines der beiden Natriumatome in der Molekel des neutralen Farbstoffes durch Säure. Dadurch wird der Farbstoff dem Zustand als blauer Farbkörper, auf dessen Bildung ja die Indikatoreigenschaft des Congos beruht, näher gebracht, so daß weniger Wasserstoffionen zur völligen Umwandlung nötig sind. Die Idealphase wäre dann erreicht, wenn das Mononatriumsalz (die Halbsäure) vorläge, indessen ist dieser

*) Wir machen hierdurch auf den im nächsten Heft erscheinenden Aufsatz von Prof. Hahn, Frankfurt, über: „Die Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Perchlorat im Chilesalpeter und im Chlorat“, aufmerksam. Die Schriftleitung.

¹⁾ 1. Mitteilung, Z. ang. Ch. 38, 947 [1925].